

いかなご油の性状に関する一考察

小 原 国 彦

緒 言

春のおとずれとともに食膳をにぎわす、いかなごは沖合で採取の後、かごに入れたまま熱湯のたぎる釜の中に浸漬され、暫時の後、熱湯から揚げて水を切り、徐々に乾燥して軟かいうちに食用にしたり、更にかたくなるまで乾燥したものを食用にする。この場合、熱湯の上に浮んだ油脂（以後これをイカナゴ油と呼ぶ）は相当多量に達するが、これらは食用とならず、往時は石鹼の原料等とされたこともあるが最近、そのまま放置されている現状である。食糧資源の乏しい戦時中及び終戦直後は、これを油揚げに用いたという話も聞くが、積極的にこれを食用にすることは出来そうにもない。筆者は、さきに、大阪周辺の土から石油を唯一の炭素源として生育する炭化水素資化性菌¹⁾²⁾を分離し、そのうちの酵母菌KY-11を用いて各種の変敗油、たとえば変敗したサラダオイル及び、しょうゆ油³⁾⁴⁾などを炭素源とした培地に於ける挙動を見て報告したが、それぞれ旺盛な増殖を見、変敗油を、優秀な酵母菌体成分として回収することができた。しかしイカナゴ油を唯一の炭素源として同様に培養した結果、KY-11の増殖は著しく低調で、イワシ油の場合と比較しても著しく少量でありイカナゴ油の特異性を示して、しょうゆ⁵⁾等の性状とも趣を留にしている。筆者はその特異性を探索し、若干の知見を得たので報告する。

実 験 の 部

I 試 料

兵庫県明石市、県立水産試験所からの紹介で業者から採取中の新しい油を受け、20°Cで汙過の後十分水洗し、塩素痕を認めなくなってから常法の如く脱水乾燥して供試用とした。

II 実 験 方 法

(1) 一般的性状

供試品について、ヨウソ価(I.V.)、酸価(A.V.)、過酸化価(P.O.V.)ケン化

価 (S.V.) 及び不ケン化物含有量を測定した。なおヨウソ価は Wijs 法によった。

(2) 培養基の調製と培養

Tab. 1. の如き組成の溶液、各50mlを500mlの肩付きフラスコに分注し、綿栓、殺菌後、KY-11を無菌的に移植して、30°Cで1分間114往復の往復動のしんとう培養を行なった。なお菌体は Stock Culture から1白金耳をとって滅菌水に懸濁し、その1白金耳をとって移植した。

Tab. 1 培養基の組成

イカナゴ油又はその中性脂質	70.0g
NH ₄ NO ₃	5.0g
KH ₂ PO ₄	2.5g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1.0g
Tween 20	0.5g
Tap water	1.0l
pH	5.0

〔註〕中性脂質は試料をカラムに吸着後クロロホルムで溶出して得たものであるが、その調製法は(5)に記載

(3) 菌体収量の測定。

一定時間しんとう培養後の培養基を既報の如く処理して菌体収量を求めた。即ち培養液を菌体測定用遠心沈澱管に移し、1分間3,500回転で10分間遠沈の後、その沈澱量を Volume で読みとって菌体収量とした。なお菌体0.1mlは乾燥菌体23.5mgに相当する。

(4) 培地水層部の pH の測定

培養を終った液を前記の如く遠沈後、分液ロートに移し、その水層部について pH を測定した。

(5) カラムクロマトグラフィーによる脂質成分の分離⁸⁾⁹⁾

i) クロロホルム溶出部とメタノール溶出部の分離

Mallinkrodt の100メッシュケイ酸30g及び和光のハイフろスーパーセル15gをよく混合攪拌しクロロホルムに浸して内径2cm長さ50cmのカラムに充填の後、イカナゴ油4.5151g(3回の平均値)をクロロホルム30mlに溶解の後カラムに吸着させた。展開溶液としてクロロホルムを用い溶出液25mlづつを分取し、それぞれについてクロロホルムを溜去後これを秤量し、恒量となるまでクロロホルム溜去と秤量をくりかえす。クロロホルムによる溶出物が認められなくなつてから溶媒をメチルアルコールに変えて同様に溶出し、溶出液25mlからメチルアルコールを完全に溜去後、秤量して溶出曲線を求めた。

ii) クロロホルム溶出部の分画

Mallinkrodt の100メッシュケイ酸を130°Cで12時間活性化の後、平皿にとり、これを温水を入れた密閉器内に保って水分含有量4.5%となし、その40gをとって石油エー

いかなご油の性状に関する一考察

テルに浸して前同様のカラムに充填の後、イカナゴ油のクロロホルム溶出部から0.8386 g をとりクロロホルム15mlに溶解の後カラムに吸着させた。展開溶液として先ず、ベンゼンを用い、溶出液20mlづつを分取して、それぞれベンゼンを溜去後秤量し、溶出物を全く認めなくなるに到ってから展開溶液を、10%エーテル・ベンゼンに変えて同様に溶出、溶媒溜去、秤量をくりかえし、その溶出物を全く認めなくなるに到ってから更に展開溶液をエーテルに変え、全く同様にして溶出、溶媒溜去、秤量をくりかえして溶出物を認めなくなるまで継続して溶出曲線を求めた。

(6) 薄層クロマトグラフィーによる検討¹⁰⁾

薄層用シリカゲルに焼石膏20%を記入したもの及びMerkのシリカゲルを用いて0.25mmの厚さのプレートを作り、120°Cで60分間、加熱活性化して使用した。展開溶媒はイカナゴ油については石油エーテル・エーテル・酢酸、80:30:1を用い、カラムクロマトグラフィーによるクロロホルム溶出部ピークの更に各溶媒による分画結果に対しては、石油エーテル・エーテル・酢酸、90:10:0.8及びクロロホルム・メタノール・酢酸、90:8:1を用いた。

(7) ガスクロマトグラフィーによる検討。

イカナゴ油から得た混合脂肪酸のメチルアルコールエステルを供試品とした。

Ⅲ 実験結果

(1) 一般的性状

イカナゴ油の一般的性状は Tab. 2. の如くである。

Tab. 2 イカナゴ油の一般的性状

項 目	測定値
ヨウソ価 I.V.	164.7
酸 価 A.V.	2.5
過酸化物価 P.O.V. meq/kg	32.4
ケン化価 S.V.	188.0
不ケン化物含有量 %	0.95

(2) 菌体収量

24, 40, 48, 60, 72時間それぞれしんとう培養した場合の KY-11 の菌体収量は、Fig. 1 の如くでありイワシ油を炭素源として同様に、時間しんとう培養した結果は、Fig. 2 の如くである。なおイカナゴ油をクロロホルムに溶解してケイ酸のカラムに吸着させクロロホルムで溶出して得た中性脂質を炭素源として同様に培養した場合の菌体収量は0であった。

いかなご油の性状に関する一考察

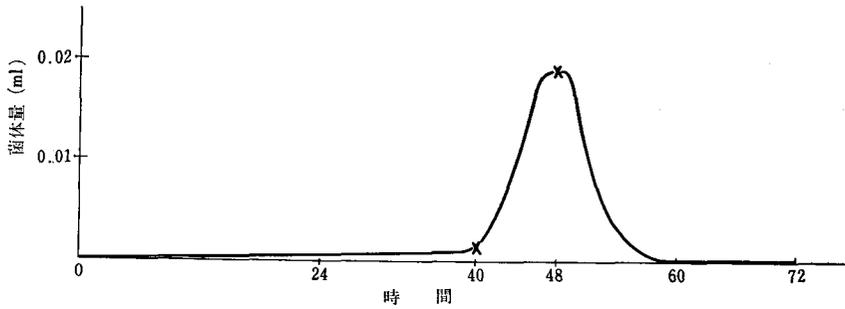


Fig. 1 イカナゴ油を炭素源とした培地に於けるKY-11の増殖状況

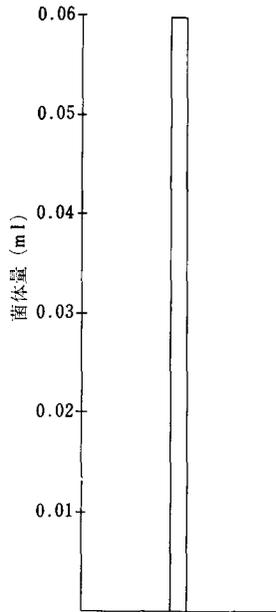


Fig. 2

イワシの油を炭素源とした培地で
KY-11を96時間培養した場合の
菌体収量

(3) 培地水層部 pH の推移

イカナゴ油を炭素源としてKY-11を培養した液の水層部 pH の経時的推移の状況は、
Fig. 3 の如くである。

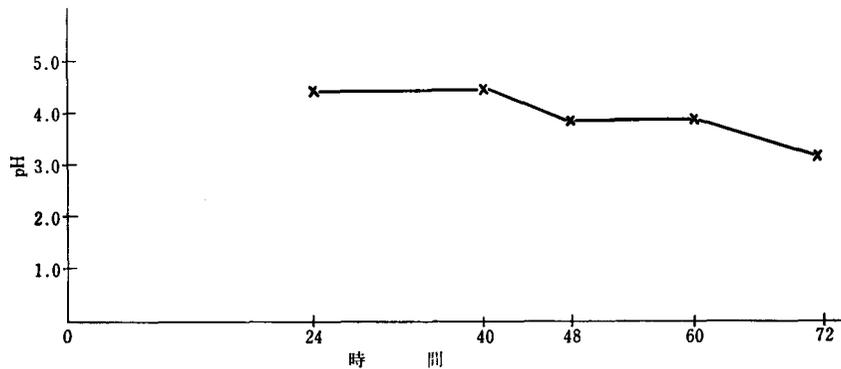


Fig. 3 イカナゴ油を炭素源とした培地にKY-11を移植した場合の水層部 pH の経時的推移

(4) カラムクロマトグラフィーによる脂質成分の分離

i) クロロホルム溶出部とメタノール溶出部の分離

イカナゴ油 4.5151g (3回の平均値) をクロロホルムに溶出し、次いでメタノールに溶出させて得た溶出曲線は Fig. 4 の如くである。なおそれぞれの溶出量は、3 回行なったものについて各フラクションナンバー毎に平均したものである。

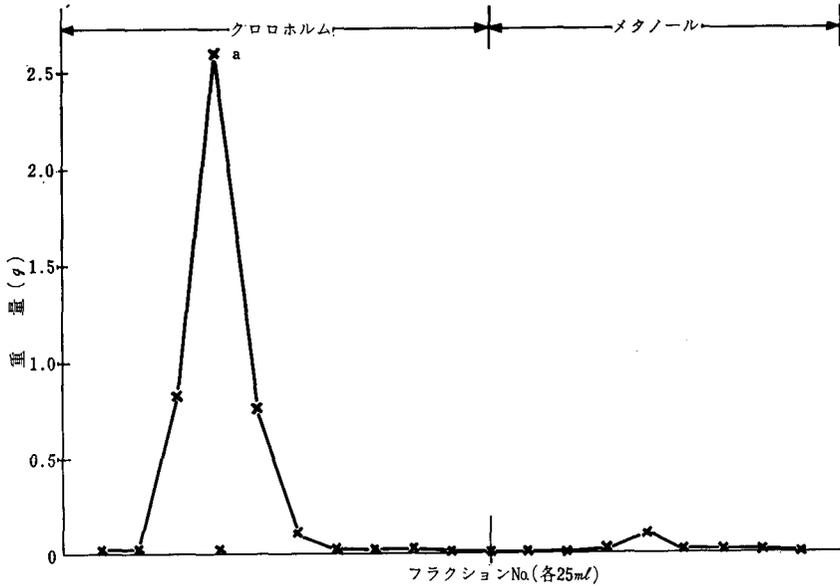


Fig. 4 イカナゴ油のシリカゲルカラムクロマトグラフィー

ii) クロロホルム溶出部の分画

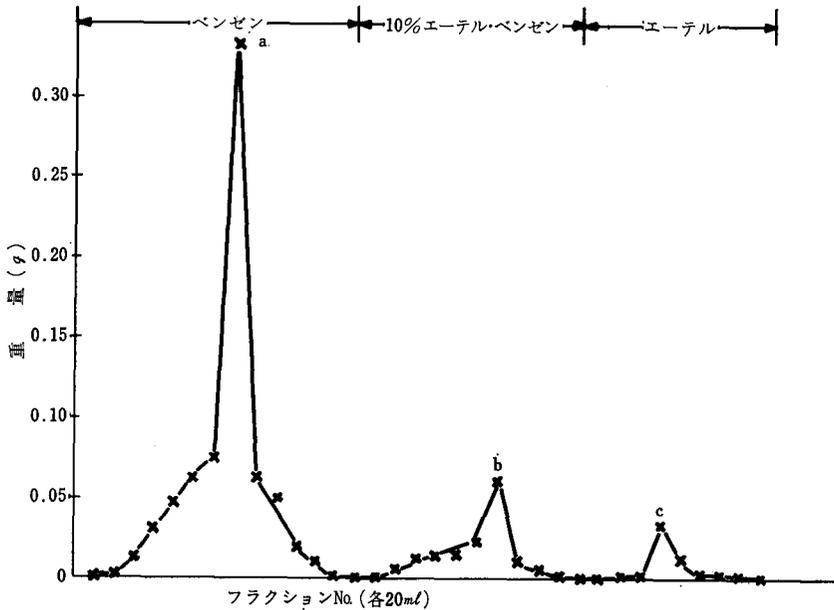


Fig. 5 クロロホルム溶出部のシリカゲルカラムクロマトグラフィー

いかなご油の性状に関する一考察

前記クロロホルム 溶出部のピーク a のカラムクロマトグラフィーによるベンゼン、10%エーテル・ベンゼンおよびエーテル溶出部につき求めた溶出曲線は Fig. 5 の如くである。

クロマトグラフィーによる分別の結果の量的な関係は Tab. 2. 及び Tab. 3. の如くである。なおそれぞれの値は、3回測定した結果の平均値をもって示した。

Tab. 2 イカナゴ油のカラムクロマトグラフィーにおける
クロロホルム溶出部とメタノール溶出部の割合

回収率	99.7%
回収成分の比率	
クロロホルム溶出部	97.1%
メタノール 溶出部	2.9%

Tab. 3 カラムクロマトグラフィーにおけるイカナゴ油
クロロホルム溶出部の再区分

回収率	99.8%
回収成分の比率	
ベンゼン 溶出部	77.6%
10%エーテル・ベンゼン溶出部	15.9%
エーテル 溶出部	6.5%

(5) 薄層クロマトグラフィー (TLC) による検討

薄層クロマトグラフィーによってそれぞれ検討した結果は Fig. 6 の如くである。

i) イカナゴ油

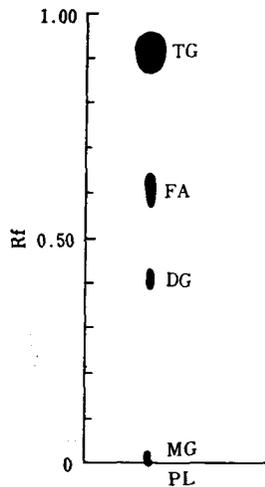


Fig. 6 イカナゴ油の薄層クロマト
グラフィー
展開溶液
石油エーテル・エーテル・酢酸
(80 : 30 : 1)
検出試薬
50% H₂SO₄ 溶液

いかなご油の性状に関する一考察

下から極性脂質 (PL), モノグリセリド (MG), ステリン, ディグリセリド (DG), 脂肪酸 (FA) トリグリセリド (TG), と推定される。なお Rf 1.7 の部分に未同定の Spot が得られた。

ii) イカナゴ油カラムクロマトグラフィーによるクロロホルム溶出部の各分画

a, ベンゼン溶出部。

Fig. 5 に於けるピーク a の部分を試料として得た結果は Fig. 7 に於ける A 及び B の如くであり, B と同じ試料を展開溶液を変え, クロロホルム・メタノール・酢酸, 90 : 8 : 1 で展開して得たものが Fig. 8 の B' である。B 及び B' ではトリグリセリドが単一なスポットとして得られている。

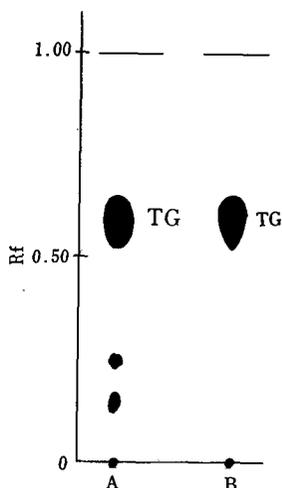


Fig. 7 カラムクロマトグラフィーによるベンゼン溶出部の薄層クロマトグラフィー

展開溶液
石油エーテル・エーテル・酢酸
(90 : 10 : 8)
検出試薬
50% H₂SO₄ 溶液

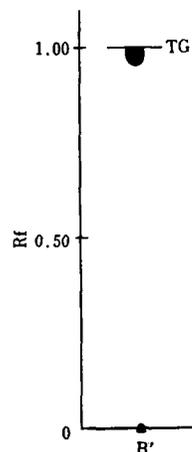


Fig. 8 カラムクロマトグラフィーによるベンゼン溶出部の薄層クロマトグラフィー

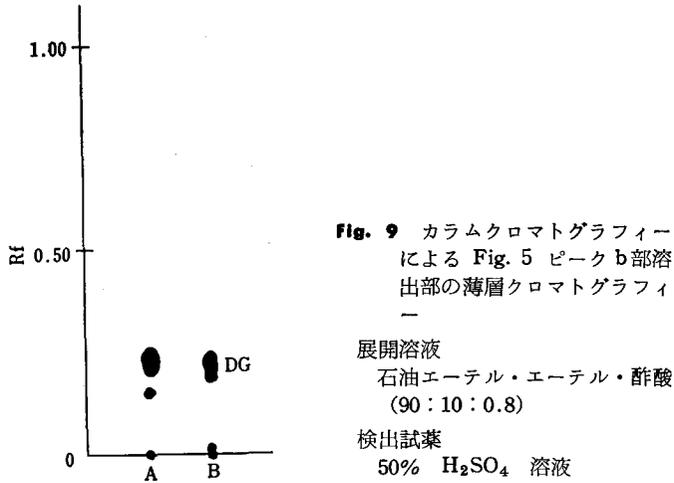
展開溶液
クロロホルム・メタノール・酢酸
90 : 8 : 1
検出試薬
50% H₂SO₄ 溶液

b, 10%エーテル・ベンゼン溶出部

Fig. 5 におけるピーク b の部分を試料として得た結果は Fig. 9 に於ける A 及び B の如くである。

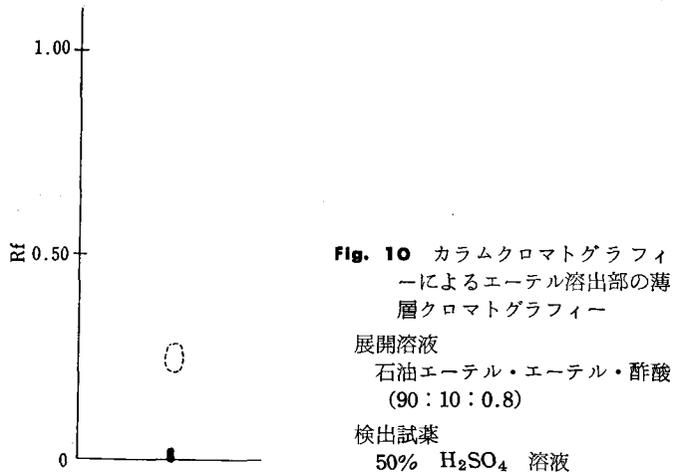
ピーク b の部分 B では, ディグリセリドが単一スポットとして得られている。

いかなご油の性状に関する一考察



c エーテル溶出部

Fig. 5 に於けるピーク c の試料から得た結果は Fig. 10 の如くである。



iii) イカナゴ油カラムクロマトグラフィーによるメタノール溶出部

Fig. 4 のメタノール溶出部ピーフに相当する部分について行なった TLCの結果は Fig 11 の如くである。

(6) ガスクロマトグラフィーによるイカナゴ油構成脂肪酸の検討

常法の如くイカナゴ油から得た混合脂肪酸エステルについてガスクロマトグラフにより検討した結果は Fig. 12 の如くである。

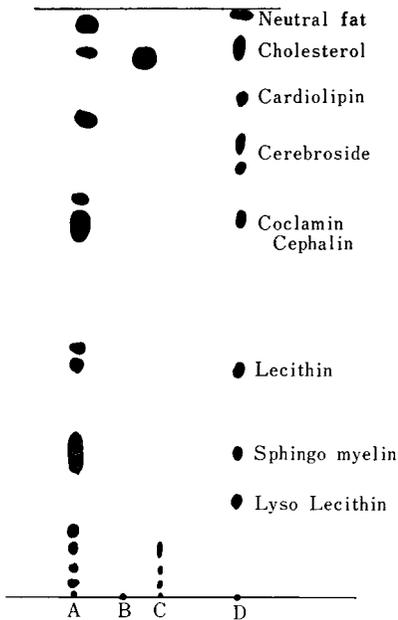


Fig. 11 カラムクロマトグラフィーによるメタノール溶出部の薄層クロマトグラフィー

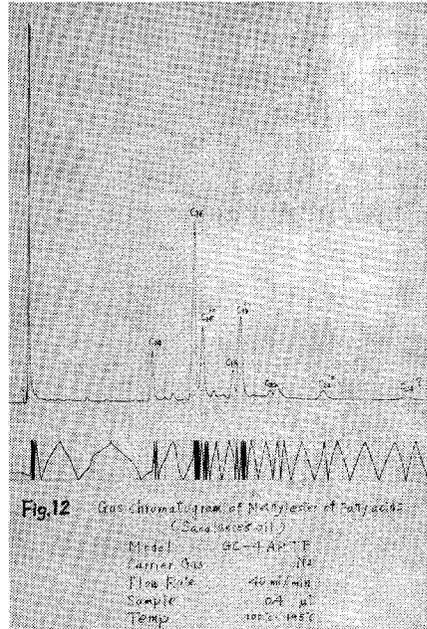
展開溶液

クロロホルム・メタノール・水
(95:25:4)

検出試薬

モリブデン酸過塩素酸試薬

- A レミチン
- B コレステロール
- C イカナゴ油
- D Wagner の検出表



考 察

1. 炭化水素資化性酵母KY-11は殆んど例外なく各種の変敗油を炭素源として旺盛に生育したが、イカナゴ油に於ける生育は頗る低調であり、イワシ油の場合は少量ながらも生育したのに対して全く異なった結果になったのはこの油がイワシ油と質的に相当異なっていることを意味している。KY-11がこのあぶらを資化し難いというよりもむしろその生育を阻害する因子が存在しているのではないとも考えられる。なおイカナゴ油からカラム通過の後に得たクロロホルム溶出部を炭素源とした場合、全く増殖を見ないのは油が質的に増殖に不適であることが予想されるが、一面その高い過酸化値(P. O. V.)から過酸化物がその生育を阻害しているとも考えられる。

2. 培地水層部の pH は72時間の培養結果では経時的に低下しているが、水溶性の酸の生

いかなご油の性状に関する一考察

成と増加の原因については、菌の代謝産物によるばかりでなく、しんとう培養による物理的条件も重要な原因であろうと推測する。

3. カラムクロマトグラフィーと薄層クロマトグラフィーによる分析結果は、イカナゴ油の構成を示している。即ち、イカナゴ油はカラムクロマトグラフィーによるクロロホルム溶出部とメタノール溶出部に分けられ、クロロホルム溶出部は更に Fig. 5 に見る如く 3つの部分に分けられるが、薄層クロマトグラフィーの結果、クロロホルム溶出部は中性脂質であり、その中性脂質はトリグリセリド、ディグリセリド、モノグリセリドより成ることが示されている。各分画の薄層クロマトグラフィーの結果は、単一のスポットとしてあらわれていても溶媒を変えることによって更に細分することができた。そしてこの油は大半が中性脂質であり、中性脂質の大半がトリグリセリドから成っている。メタノール溶出部の複合脂質はその含有量が頗る小さいが、その構成成分も僅少である。

4. ガスクロマトグラフィーによる分析結果は Fig. 12 に見る如く、特異性に富んだ脂肪酸組成をしている。即ち魚油でありながら飽和脂肪酸に富んでいる。これは幼ない稚魚を処理し、これから採れる油であるせいでもあろう。

要 約

炭化水素資化性酵母KY-11は、変敗油を頗るよく資化し炭素源としてこれを活用しながら旺盛な発育を示すが、イカナゴ加工時に生成される油は殆んど資化しない。イカナゴ油はその殆んどが中性脂質から成り、その大半はトリグリセリドである。KY-11増殖の可否は結局、個々の脂肪酸組成をみて脂肪酸に対する挙動から判定すべきであるが¹¹⁾、イカナゴ油が他の脂質と性状を異にすることは培養結果がこれを示している。

なお本研究を進めるにあたってよく努力し、協力された食品研究部食品化学班の各位に対し深甚の敬意を表わす次第である。

文 献

- 1) Zobell, C. E.: Adv. in Enzymol., 10, 443 (1950)
- 2) Koichi Yamada, etc.: Agr. Biol. Chem., 27, 391 (1963)
- 3) 小原・玉置：日本家政学会第18回総会研究発表要旨集, P22 (1966)
- 4) 小原・玉置：相愛女子大学・相愛女子短期大学研究論集., 15, 35 (1968)
- 5) 小原・玉置：相愛女子大学・相愛女子短期大学研究論集., 14, 83 (1967)
- 6) 小原・玉置：日本家政学会第19回総会研究発表要旨集, P12 (1967)
- 7) 小原・玉置：栄養学雑誌., 26, 84 (1968)
- 8) Glenn, J. L., et al.: J. Biol. Chem., 238, 1249 (1963)
- 9) Quinlin, P. and Weiser, H. J.: J. Am. Oil. Chem. Soc., 35, 325 (1958)
- 10) G. Rouser, et al.: J. Am. Oil Chemists' Soc., 40, 425 (1963);
41, 836 (1964);
42, 215 (1965)
- 11) 小原・玉置：第30回日本家政学会関西支部研究発表会講演要旨, P4 (1968)